

⑫ 公開特許公報(A) 平3-131580

⑤Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)6月5日

C 04 B 38/02

K

6359-4G

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑭発明の名称 多孔質セラミックス焼結体の製造方法

⑯特 願 平2-188983

⑰出 願 平2(1990)7月17日

優先権主張 ⑱平1(1989)7月31日⑲日本(JP)⑳特願 平1-198731

㉑発明者 川 上 道 子 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

㉒発明者 田 村 直 治 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

㉓発明者 松 本 智 勇 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

㉔発明者 西 尾 孝 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

㉕出 願 人 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号

㉖代 理 人 弁理士 三 浦 邦 夫

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質セラミックス焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス粉末に水、発泡剤及び増粘剤を加えてスラリーを形成し、発泡、乾燥後、焼成することを特徴とする多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(2) スラリーがセラミックス粉末を18~70重量%含むものである請求項1記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(3) 増粘剤が水溶性高分子物質である請求項1記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(4) 増粘剤がメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、その他の水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ペクチン、プルラン、でんぷん等である請求項3記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(5) セラミックスがリン酸カルシウム系セラミックス又はジルコニア系セラミックスである請求項1記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(6) 発泡剤が過酸化水素水又は炭酸水素ナトリウムである請求項1記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「利用分野」

本発明は、骨補填材、セラミックスフィルター、軽量骨材等に有用な多孔質セラミックス焼結体の製造方法に関する。

「従来技術及びその問題点」

多孔質セラミックスの製造方法としては、原料セラミックススラリーに過酸化水素水、卵白アルブミン等の発泡剤を添加し、発泡、乾燥させて焼成する方法が知られているが、この方法では高い気孔率の多孔質セラミックスを製造することが困難であった。また、高い気孔率が得られても、気孔が粗かったり、過酸化水素濃度を高くしなければならず、作業上危険であるという問題点があっ

た。

また、繊維状又は顆粒状の熱分解性物質を気孔形成成分として使用する方法も既に知られている。この方法は、スラリーと熱分解性物質を混練し、乾燥後、加熱により熱分解性物質を焼失させ、多孔質化する方法であるが、乾燥の際、熱分解性物質として使用した繊維又はビーズは収縮しないため、歪みが発生する他、気孔率を高めるには多量の繊維又はビーズを使用しなければならず、脱脂が困難となるという欠点があった。

さらに、連続気孔と独立気孔の両方を有する多孔質セラミックス焼結体を製造する方法として、本件出願人は、特開昭63-125259号公報においてリン酸カルシウム系スラリーに熱分解性ビーズを添加し、この混合スラリーに過酸化水素水、卵白アルブミン等の発泡剤を加え、発泡、乾燥、焼成する方法を提案した。

この方法によれば高い気孔率のリン酸カルシウム焼結体が得られるが、気孔径の制御及び強度においてなお改善の余地が残されていた。

四カルシウム及びこれらの混合物などがあり、これらは生体親和性を有するため、生体材料としての用途に有用である。

本発明方法を実施する際には、まず、セラミックス粉末に水、発泡剤及び増粘剤を加えてスラリーを形成するが、このとき本発明の目的に好適なセラミックス原料粉末の配合率は、セラミックスの種類や粉末の性質、すなわち、比表面積、比重、粒度分布など並びに他の添加剤の種類、添加量などによって変動するので、一概に定めることはできない。例えば、スラリー中の過酸化水素の濃度が0.5重量%、添加した増粘剤の濃度がメチルセルロース（平均重合度4000cps）0.5重量%であるとき、多孔体を作製可能なセラミックス粉末の配合率は、ハイドロキシapatite粉末の場合には、上記スラリー中に18～45重量%、部分安定化ジルコニア粉末の場合には、18～70重量%である。セラミックス粉末の配合量が上記範囲より少ないと、注型した型どおりの形にならず、乾燥の途中でバラバラになってしまい、成形

「発明の目的」

本発明は、過酸化水素水等の発泡剤を用いる発泡法によって多孔質セラミックス焼結体を製造する方法において、発泡剤の使用量を減少して高い気孔率を達成でき、均一で微細な気孔を有し、高い強度を有する多孔質セラミックス焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

「発明の構成」

本発明による多孔質セラミックス焼結体の製造方法は、セラミックス粉末に水、発泡剤及び増粘剤を加えてスラリーを形成し、発泡、乾燥後、焼成することを特徴とする。

本発明において、セラミックスは、リン酸カルシウム系、アルミナ系、ジルコニア系等の各種のセラミックスであってよい。これらの原料粉末はそれぞれ公知の方法で製造することができる。また、セラミックス原料粉末は、純粋なものである必要はなく、混合物や不純物を含むものであってもよい。リン酸カルシウム系セラミックスとしては、アパタイト類、リン酸三カルシウム、リン酸

不可能となる。また、上記の範囲より多量に配合すると、粉が凝集してしまい、スラリー状とならない。

本発明において、発泡剤としては過酸化水素、炭酸水素ナトリウム等を使用することができる。気孔形成成分として過酸化水素を単独で用いる場合、従来法では、通常、スラリー中に H_2O_2 が0.01～2重量%の量で存在するように過酸化水素水を加えているが、本発明の方法においては、所望の気孔率によって変動するが、 H_2O_2 が0.01～0.5重量%の量で存在するように過酸化水素水を加えれば充分である。

本発明においては、セラミックス粉末のスラリーに上記のような発泡剤と共に増粘剤を存在させる。増粘剤としては、各種の水溶性高分子物質、例えばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、その他の水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ペクチン、プルラン、でんぷん等

が挙げられ、これらのうちの1種以上を使用することができる。これらの増粘剤は、スラリーへの分散を容易にするため、水溶液として用いるのが好ましい。

増粘剤の添加量は、増粘剤の種類によって変動し、少ないと、気孔率が増加せず、多すぎると、粘度が上昇すぎて混練が困難となったり、気孔の形態が不均一となったり、気孔率が逆に低下してしまう等の不都合を生じる。したがって、使用する増粘剤の種類によって添加量を適宜決定することが必要であるが、例えば、メチルセルロースの場合0.001～1.5重量%、ポリエチレングリコール(分子量2000)の場合0.5～1.5重量%、置換度1以上のヒドロキシエチルセルロースの場合0.0001～1.0重量%、ポリビニルアルコール(分子量2000)の場合0.0001～0.3重量%、ポリアクリル酸の場合0.0001～0.001重量%、ペクチンの場合0.005～0.1重量%、でんぶんの場合0.005～5.0重量%添加するのが好ましい。

行なうのが好ましい。

こうして得られた乾燥体を、必要に応じて仮焼後、焼成する。焼成温度は、使用したセラミックスの種類に応じて適宜選定すればよい。また、気孔径及び気孔率は、焼成温度によって影響を受けるので、所望の気孔径及び気孔率などを考慮して適宜選定することができる。例えば、リン酸カルシウム系セラミックスの場合には、焼成温度を900～1400℃の範囲で選択することができる。

また、加工する場合には、仮焼後又は焼成後に行う。

「発明の実施例」

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

スラリー中のヒドロキシアパタイトの濃度が40重量%で、過酸化水素水及び増粘剤の濃度が第1表に示すとおりであるスラリーを作製し、十分に混練した。この混練物を50gずつガラスビ

このように増粘剤を加えて増粘したスラリーを発泡させると、気泡が増粘したスラリーにそのまま保持され、複数の気泡が合わさったり、逃出したりしないため、微細な気泡を均一に分散して含む粘稠スラリーが得られる。この粘稠スラリーを常法で乾燥する。なお、発泡と乾燥を別個の工程で行なう必要はなく、発泡と同時に、あるいは発泡に続いて乾燥を行なうことができる。

この発泡・乾燥温度は、使用する発泡剤及び増粘剤の種類により変動するが、一般に、室温から増粘剤の分解開始温度より低い温度の間の任意の温度であってよい。乾燥温度があまり低いと、乾燥に長時間を要し、経済的でなく、増粘剤の分解開始温度以上の温度とすると、増粘剤の添加効果を得られず、高気孔率化、気孔の微細化を達成することができない。例えば、増粘剤としてメチルセルロースを使用する場合には、50～150℃で乾燥を行なうのが好ましく、また、ポリビニルアルコールを使用する場合には、分解開始温度は180℃であるから、これより低い温度で乾燥を

ーカー中に入れ、90℃で乾燥した。得られた乾燥成形体を700℃で4時間仮焼した後、さらに1200℃で焼成した。

得られた焼結体の平均気孔率を測定し、結果を第1表に示す。なお、第1表には、各実施例において3個の試料について測定した結果の平均値を示す。

第1表において、MCはメチルセルロース、PEGはポリエチレングリコール(分子量2000)、HECはヒドロキシエチルセルロース、PVAはポリビニルアルコール、PAはポリアクリル酸を意味する。

(以下余白)

第 1 表

試料 No	増 粘 剤		過酸化水素 (重量%)	平均 気孔率 (%)
	種 類	添 加 量 (重量%)		
1	なし(対照)	0	0.0	25.1
2	なし(対照)	0	0.5	49.5
3	なし(対照)	0	1.0	58.2
4	MC	0.05	0.5	53.8
5	MC	0.50	0.5	58.3
6	PEG	0.5	0.5	54.1
7	PEG	1.0	0.5	67.7
8	HEC	0.00064	0.5	59.0
9	HEC	0.05	0.5	63.8
10	PVA	0.001	0.5	57.7
11	PVA	0.1	0.5	65.4
12	PA	0.01	0.5	54.1
13	ペクチン	0.01	0.5	53.4
14	ペクチン	0.1	0.5	58.8
15	でんぶん	0.01	0.5	53.7
16	でんぶん	0.1	0.5	55.2
17	でんぶん	1.0	0.5	57.3

合率が下記の第2表に示した割合になるように、水とメチルセルロース(平均重合度、4000 cps)の2%水溶液と過酸化水素水を加えた。スラリーは、全体で100gとなるようにする。メチルセルロースのスラリーにおける濃度は0.5重量%、また、過酸化水素のスラリーにおける濃度は0.5重量%とした。セラミックス原料粉末としては、旭光学工業製ハイドロキシアパタイト(表中にはHApと略記する)と第一稀元素製部分安定化ジルコニア(表中にはPSZと略記する)を用いた。各セラミックス原料粉を加え、混練して得たスラリーをTPX製の200mlビーカーに移し、これを80℃の乾燥機に入れて24時間かけて発泡と同時に乾燥させ、それぞれの成形性を観察した。

乾燥収量後、700℃で4時間仮焼きしてからハンドソーで加工して、加工性を観察した。また、加工して得たブロックを焼成し、それぞれの気孔率を求めた。焼成は、HApは1200℃で4時間、PSZは1450℃で2時間行った。

上記の表に示した結果から明らかとなり、本発明によれば、過酸化水素の添加量を0.5重量%としても、増粘剤なしで過酸化水素を1重量%添加したときと同等あるいはそれ以上の気孔率を達成することができる。また、増粘剤なしで過酸化水素0.5重量%を添加した場合と比べると、本発明によれば気孔率を5~40%増加することができる。また、破壊した試料を電子顕微鏡で観察したところ、粒内破壊が多数認められ、粒界破壊は認められなかった。したがって、本発明の実施例で得られた多孔質アパタイト焼結体は、充分に実用しうる強度を有するものである。

上記の実施例で製造した試料のうち若干のものについて写真を撮影した。試料No4を第1図に、試料No6を第2図に、試料No8を第3図に、試料No10を第4図に、試料No12を第5図に、試料No13を第6図に、試料No15を第7図に、それぞれ試料No2(H₂O:0.5%)と対比して示す。

実施例2

スラリー中におけるセラミックス原料粉末の配

スラリーの成形性、仮焼体の加工性及び焼成ブロックの気孔率を測定した結果を下記の第2表に示す。

なお、成形性の評価は、下記の基準で行った。

○: ビーカーに注いだ形どおりに乾燥した。

×: 途中で崩れた。

また、加工性の評価は、下記の基準で行った。

○: 仮焼体をハンドソーで所望の形状に加工できた。

×: 仮焼又は加工時に崩れた。

(以下余白)

第 2 表

サンプルNo	セラミックス		成 形 性	仮焼体の加工性	気孔率 (%)
	種 類	量 (重量%)			
A-H-80	HAp	10	×	—	—
A-P-80	PSZ	10	×	—	—
B-H-80	HAp	18	○	○	74.0
B-P-80	PSZ	18	○	× (崩れやすい)	—
C-H-80	HAp	20	○	○	71.0
C-P-80	PSZ	20	○	× (崩れやすい)	—
D-H-80	HAp	40	○	○	58.0
D-P-80	PSZ	40	○	× (崩れやすい)	—
E-H-80	HAp	60	× (和らぎない)	—	—
E-P-80	PSZ	60	○	○	78.2
F-P-80	PSZ	65	○	○	77.2
G-P-80	PSZ	70	○	○	64.5
H-H-80	HAp	45	○	○	82.6
H-P-80	PSZ	45	○	○	76.5
I-H-80	HAp	50	○	× (仮焼途中で崩れた)	—
I-P-80	PSZ	50	○	○	81.4
J-P-80	PSZ	55	○	○	80.4

第2表に示したとおり、ハイドロキシアパタイトの場合には、18～45重量%では多孔体を作ることができたが、それより多いとポロポロになり、粉と溶液が混練できなくなったり、50%では、気孔率が上がりすぎてしまい、仮焼後バラバラになってしまう。また、10%のように少ない量では、乾燥の途中でばらばらになってしまう。ジルコニアの場合には、18～70重量%で成形可能であったが、18～40重量%では仮焼体を加工することは、気孔率が高いので脆く、困難であった。この場合には、焼成後に加工すれば、所望の形の多孔体を得ることができる。

実施例3

水中にメチルセルロースの2%水溶液、過酸化水素水及びセラミックス原料粉末を加えて全量を100gとし、混練してメチルセルロースの濃度が0.5重量%、過酸化水素の濃度が0.5重量%、セラミックス原料粉の濃度が40重量%であるスラリーを作製した。セラミックス原料粉には、ハイドロキシアパタイトとジルコニアを用いた。

各スラリーをビーカーに入れ、ハイドロキシアパタイトについては、50℃、60℃、80℃、180℃、200℃、220℃及び240℃の各温度で乾燥を行い、乾燥温度の適切な範囲を求めた。

また、ジルコニアについては、80℃、200℃の各温度で乾燥を行い、適切な乾燥温度の範囲がセラミックスの種類によって異なるか否かを検討した。

実験の結果、ハイドロキシアパタイトについて行なった50℃と60℃の乾燥温度では、気孔の微細な多孔体が得られたが、乾燥に長時間がかかった。また、180℃以上で乾燥したものは、アパタイトの場合も、ジルコニアの場合も、変形し、崩れやすかった。メチルセルロースは、160℃以上の温度で熱分解するので、180℃で乾燥したものは、発泡の過程で熱分解も進行するため、気孔の微細化や高気孔率化の効果が発現しなかったものと考えられる。

なお、乾燥成形体の焼成は、アパタイトの場合

には、700℃で仮焼し、次いで1200℃で焼成し、シリコンアの場合には、700℃で仮焼し、次いで1450℃で焼成した。

本発明の方法において、上記の各実施例に使用したもの以外のセラミックス粉末及び増粘剤を用いても、上記と同様に優れた結果が得られることは明らかである。

「発明の効果」

本発明の方法によれば、過酸化水素を単独で使った場合に比べて気孔形状が微細化し、しかもより多くの気孔が均一に分散しており、高気孔率で高強度の多孔質セラミックス焼結体が得られる。また、本発明の方法によれば、過酸化水素濃度を低減できるので、作業の安全性が向上する。

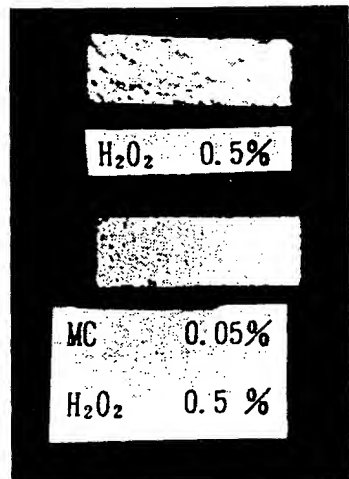
本発明の方法により得られる多孔質セラミックス焼結体は、微細な気孔を均一に分散して含む、高品質のものであり、骨補填材、セラミックスフィルター、軽量骨材など、様々な用途に利用することができる。

4. 図面の簡単な説明

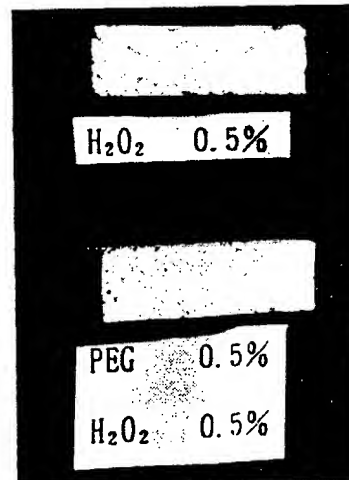
第1図は試料No 2と試料No 4の粒子構造を示す写真、第2図は試料No 2と試料No 6の粒子構造を示す写真、第3図は試料No 2と試料No 8の粒子構造を示す写真、第4図は試料No 2と試料No 10の粒子構造を示す写真、第5図は試料No 2と試料No 12の粒子構造を示す写真、第6図は試料No 2と試料No 13の粒子構造を示す写真、第7図は試料No 2と試料No 15の粒子構造を示す写真である。

特許出願人 旭光学工業株式会社

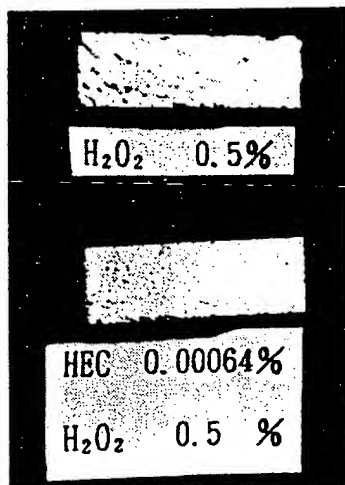
代理人 弁理士 三浦邦夫



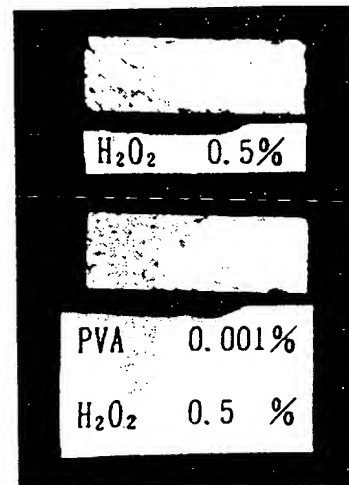
第 1 図



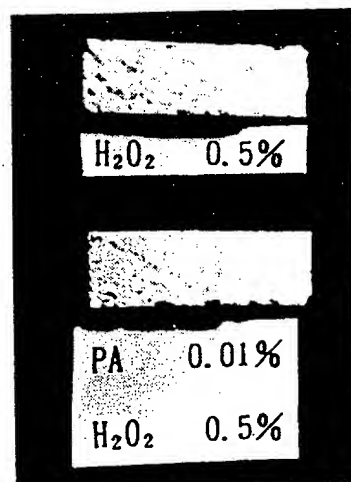
第 2 図



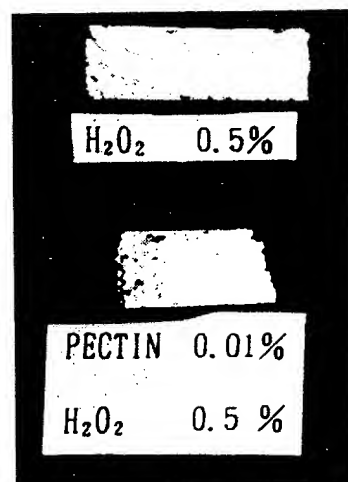
第 3 図



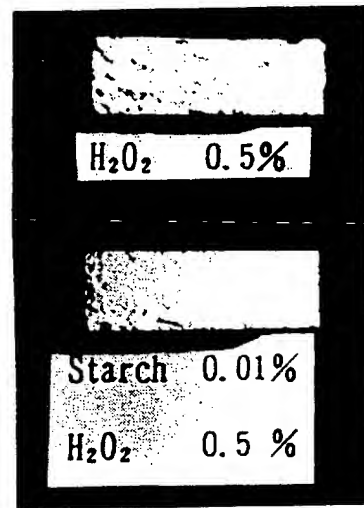
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図